УДК 66.097

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ И ТЕСТИРОВАНИЕ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.А. Галушин, Д.С. Полубоярцев

Томский политехнический университет
E-mail: ied@zmail.ru

Приведены методы расчета активности катализатора на основании технологических данных, полученных на различных нефтеперерабатывающих заводах. Изложены рекомендации по использованию катализаторов риформинга, приведена характеристика импортных и отечественных катализаторов риформинга, дан физико-химический анализ их работы на отечественных нефтеперерабатывающих заводах. Показано, что выбор Pt-контакта определяется спецификой технологии переработки и углеводородным составом сырья.

Основное требование, предъявляемое к эксплуатации катализаторов в промышленных условиях - поддержание оптимальной активности, максимальной селективности и стабильности, регенерируемости и механической прочности в течение длительного периода времени. Как правило, подобные требования находятся в противоречии и предполагают поиск оптимальных условий эксплуатации катализатора. Один из путей углубления исследований процессов дезактивации – применение методики компьютерного прогнозирования.

Критерием стабильности катализатора является суммарный выход продукта за полный цикл работы при заданной температуре, жесткости процесса. В технологической практике применяют и такие характеристики, как темп подъема температуры, уровень стационарной (установившейся) активности, количество регенераций. Все перечисленные критерии требуют стабилизации состава сырья, что невозможно в реальном масштабе времени. Использование нестационарных кинетических моделей "Активность" и "Прогноз" основу, которых составляют физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности платиновых катализаторов, позволяет рассчитывать оптимальные технологические параметры процесса риформинга при различных условиях [1].

Компьютерный анализ активности катализатора

При оценке степени дезактивации различают "начальную", "текущую" и "оптимальную" активности катализатора процесса риформинга [2].

Динамические явления на поверхности катализатора риформинга главным образом зависят от углеводородного состава сырья, октанового числа продукта, кратности циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ), давления.

Влияние этих факторов является неоднозначным и взаимосвязанным. Возникает необходимость учета интегрального показателя дезактивации катализатора, которая реализована в нестационарных кинетических моделях через уровень относительной активности *Akt*:

$$Akt = \frac{\Delta - \Delta T}{\Delta},$$

где Δ – максимально возможный температурный интервал процесса (уровень относительной активности свежего катализатора равен 1); ΔT – температура, компенсирующая дезактивацию.

Снижение активности, выраженное в градусах ΔT, представляет разность активностей реального и "свежего" катализатора. Активность катализатора A [1] определяется, как

$$A = W_k - W_0(1-\varphi),$$

где W_k, W_0 – скорость химической реакции, моль/см^3·с, с катализатором и без катализатора соответственно, φ – доля свободного объема, занятого катализатором и недоступного для реагирующей смеси.

$$A_{\text{уд.}} = \frac{A}{S},$$

где S – активная поверхность, см^2; $A_{\text{уд.}}$ – удельная активность катализатора.

Расчет ΔT является основным этапом поддержания оптимальной активности, что позволяет отслеживать спад активности и прогнозировать срок службы катализатора, регулярное определение ΔT позволяет оценить дезактивацию и причины, ее вызывающие. При этом различают зависимые и независимые параметры процесса риформинга (рис. 1).

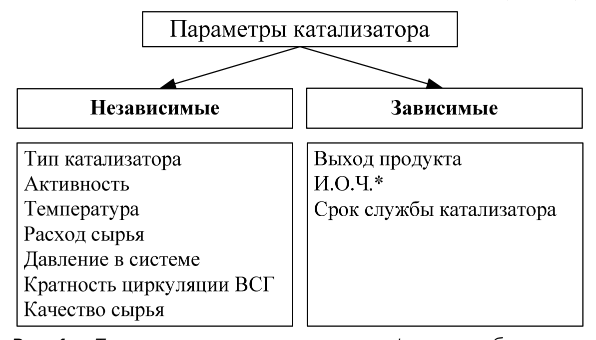


Рис. 1. *Технологические параметры риформинга бензинов*
** исследовательское октановое число*

Оптимальный режим эксплуатации катализатора соответствует поддержанию активности на оптимальном уровне и обеспечивается варьированием независимых параметров.

Задачи компьютерного моделирования химико-технологических процессов можно сформулировать следующим образом:

1. Оценка уровня производства:

– повышение уровня эксплуатации (системный анализ)
– совершенствование технологии и оборудования.

2. Выбор оптимального каталитического контакта и его эксплуатация.

3. Выработка мероприятий по предотвращению возникновения ошибок эксплуатации каталитических контактов в будущем.

При этом определяющим фактором, который необходимо учитывать, являются различные физико-химические свойства активных металлов при эксплуатации катализаторов. Отклонение от оптимального ведения технологического процесса и развитие неблагоприятных реакций гидрокрекинга может привести к ускоренной дезактивации катализатора риформинга. Поэтому оперирование величинами числа крекинга и приведение реакционных условий среды к оптимальной величине этого показателя, является актуальной задачей, которую решает методика компьютерного анализа для увеличения срока эксплуатации промышленных катализаторов и, тем самым, снижая себестоимость продукта.

Компьютерное тестирование катализаторов и выдача рекомендаций по их использованию

Среди платинорениевых биметаллических катализаторов различают сбалансированные и несбалансированные по химическому составу. При этом имеется в виду атомное отношение Re/Pt. Так, это отношение для российского катализатора КР-110 составляет 0,7 ат./ат., а для импортного катализатора R-56 оно составляет 1,68 ат./ат. Катализаторы, у которых атомное отношение Re/Pt составляет величину 1 и менее, называют сбалансированными по содержанию металлов; у которых оно выше величины 1,0...1,1 – несбалансированными.

По химическому составу катализаторы риформинга в промышленности делятся на:

1. монометаллические;
2. полиметаллические.

Полиметаллические платиновые катализаторы можно разделить на:

– сбалансированные по Pt и Re;
– несбалансированные по Pt;
– несбалансированные по Re.

В табл. 1 представлены данные по основным катализаторам, применяемым на Российских нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ).

Катализаторы риформинга серии КР и РБ представляют собой окись алюминия, промотированную хлором, с равномерно распределенными по всему объему таблетками Pt и металлическими промоторами (Re, Cd).

Об эффективности катализаторов судят по степени превращения парафинов. В табл. 2 представлены результаты расчетов степени превращения

Таблица 1. *Основные характеристики Pt-катализаторов*

Показатели	Марки катализаторов							
	КР-108	ПР-51	REF-23	R-56	КР-108У	РБ-22У	РБ-33У	РБ-44У
Отношение Pt:Re	0,36:0,36	0,28:0,30	0,25:0,42	0,25:0,40	0,36:0,36	0,26:0,45	0,30:0,30	0,25:0,40
Удельная поверхность, $м^2/г$	180...200	230...270	230...260	180	250	250	250	–
Объем пор, $см^3/г$	0,5...0,6	0,6...0,7	0,7	0,4	0,5	0,5	0,5	–
Преобладающий радиус пор, Å	70	50	50	30	–	–	–	–
Диаметр гранул, мм	2,8	2,8	2,0	1,6	1,8...2,0	1,8...2,0	1,6	1,6
Насыпной вес, $г/см^3$	0,65	0,67	0,65	0,84	0,70...0,72	0,70...0,72	0,75	0,75
Коэффициент прочности, $кг/мм^2$	1,0	1,3...1,5	1,2...1,3	–	1,2...1,5	1,2...1,5	1,4...1,6	1,4...1,6

парафинов в реакциях дегидроциклизации и изомеризации, которые определяются кинетическими закономерностями превращения углеводородов.

Для катализаторов серии КР соотношение констант скоростей реакций дегидрирования, изомеризации и дегидроциклизации в стационарный период работы составляет: 190:17:1. В процессе эксплуатации происходит изменение соотношения кислотных и металлических центров. Увеличение температуры для компенсации активности также изменяет соотношение кислотных и металлических функций катализатора из-за различных значений энергий активации реакций. Уменьшение выхода H_2 в ВСГ замедляет процесс гидрирования, что предшествует коксообразованию и ускоряет дезактивацию металлических центров катализатора.

Усиление металлических функций катализатора приводит к увеличению констант скоростей дегидроциклизации и образованию алкилциклопентанов и алкилциклогексанов. Соответственно равновесие образования циклогексана риформинга сдвигается в сторону образования алканов. Частично эта проблема решается повышением кислотной функции катализатора, так как лимитирующей стадией является реакция циклизации (промежуточный продукт – олефин), которая протекает на кислотных центрах. Таким образом, степень ароматизации парафинов зависит как от эффективности катализатора, так и от режимов его эксплуатации.

Таблица 2. *Сравнительный анализ степени превращения углеводородов в целевых реакциях протекающих на поверхности различных катализаторов*

Марка катализатора	Изомеризация, %	Дегидроциклизация, %
Серии ПР	6...7	15...32
R-56	4...5	7...15
RG-482	5...6	15...32
Серии КР	5...6	7...25
Серии РБ	5...6	7...15

Как показали выполненные исследования на нестационарных кинетических моделях "Активность" "Прогноз", для катализаторов, относящихся к первым двум группам, характерна высокая степень превращения в реакциях ароматизации парафиновых углеводородов. Для катализаторов третьей группы характерна низкая степень превращения парафинов в реакции дегидроциклизации, и повышение октанового числа происходит в основном в реакции изомеризации парафиновых углеводородов (табл. 2).

Несбалансированные катализаторы системы Pt-Re очень чувствительны к операциям активации и требуют более глубокой очистки сырья от серы, хлоридов, тяжелых металлов и др. Так, уровень общей серы ограничивается величиной 0,5 ppm. мас./ч, дозировка хлорорганического соединения в расчете на атомарный хлор в "жестком" режиме их эксплуатации составляет не более 0,5 ppm. мас./ч. В этих условиях происходит конкуренция атомов серы и хлора за адсорбционные центры диспергированных атомов платины, ответственных за реакцию ароматизации парафиновых углеводородов. При этом проявляется модифицирующее влияние серы в подавлении реакций гидрогенолиза парафиновых углеводородов, в ускорении реакций дегидрирования и дегидроизомеризации, соответственно, шестичленных и пятичленных нафтеновых углеводородов. Рений прочно связывается с одним атомом серы, и его активность в 400 и более раз меньше в реакциях разрыва С-С связей; платина прочно связывается с одним атомом хлора и одним атомом серы и проявляет активность в реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов [3].

Методика компьютерного анализа учитывает эффекты модифицирования и изменения каталитической активности реакционных металлических центров, оптимальной эксплуатации промышленных катализаторов и позволяет оптимизировать процесс каталитического риформинга в различных реакционных условиях при эксплуатации высокоактивных и высокостабильных биметаллических платинорениевых катализаторах риформинга различных марок: КР, РБ, импортного R-56 и др.

В настоящее время накоплен большой опыт эксплуатации Pt-Re катализаторов риформинга, которые относятся к катализаторам третьего поколения и, соответственно, отличаются повышенной активностью и селективностью. Большая селективность целевых реакций риформинга является отличительной чертой современных зарубежных (R-56, RG, E-801, 802) и отечественных (КР, РБ, ПР и REF) катализаторов. Выход риформинг-бензина с И.О.Ч.=95 в конце межрегенерационного цикла эксплуатации каталитических контактов третьего поколения составляет 82...86 % мас., концентрация водорода в ВСГ – 73...86 % об. Важным преимуществом является также снижение доли

бензола и толуола в ароматической части катализата с одновременным ростом ароматических углеводородов состава C_8 и C_9, имеющей большее октановое число. За счет этого заданное октановое число достигается при несколько меньшей концентрации ароматических углеводородов в риформинг-бензине, что важно при получении товарных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками.

Однако следует отметить, что высокая стабильность современных модификаций катализаторов риформинга используется недостаточно эффективно, так как область давлений их оптимальной работы лежит в интервале 1,0...1,5 МПа, тогда как фактическая эксплуатации происходит при давлении 2,0...2,5 МПа.

По сравнению с катализаторами второго поколения КР-108 новые катализаторы отличаются большей удельной поверхностью и объемом пор, а также повышенной прочностью (табл. 1). Катализатор R-56 отличается от российских аналогов (REF-23) меньшим размером пор (30 Å), при этом, как следствие, снижается его селективность. Кроме того, более плотная загрузка катализатора R-56 приводит к уменьшению удельной производительности.

Отечественный катализатор REF-23, как видно из табл. 3, по эксплуатационным свойствам превосходит свой зарубежный аналог R-56 за счет более развитой активной поверхности носителя.

Если рассмотреть экономические показатели, то при загрузке катализатора R-56 по сравнению с REF-23 требуется в три раза больше затрат. Стоимость извлечения платины из отработанных катализатора составляет 3...4 тыс. USD/т, что дополнительно увеличивает стоимость импортных катализаторов.

Триметаллический катализатор RG-586 имеет более высокие показатели селективности (по сравнению с его предшественником RG-482). Это объясняется ролью Sn как структурного промотора, который снижает крекирующие свойства высокоактивного катализатора.

Выполненные расчеты на модели по тестированию катализаторов риформинга для установки Л-35-8/300 Новокуйбышевского НПЗ показали, что сбалансированный по Pt и Re катализатор более эффективен при переработке сырья с высоким содержанием изопарафинов (отношение н-парафины/и-парафины = 0,59). В табл. 3 приведены результаты моделирования процесса риформинга на катализаторах RG-492,582 и КР-108у, РБ-22у на сырье установки Л-35-8/300 Новокуйбышевского НПЗ. Все расчеты отнесены к концу межрегенерационного цикла, для RG – 1 цикл эксплуатации, переработано 1625 т сырья, для КР – 2 цикл, переработано 1200 т сырья. Уровень относительной активности для RG выше, чем для КР, что предопределяет большое количество кокса на его поверхности. Выход продукта в октано-тоннах более высокий при проведении процесса на сбалансированных по активным металлам контактах, что подтверждает приведенные выше теоретические предпосылки.

Таблица 3. *Сравнительная оценка эксплуатации катализаторов риформинга (при давлении P=1,8 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,1 ч$^{-1}$, H_2/HC=10 моль/моль)*

Показатель	Марка катализатора						
	R-56	RG-482	RG-492, RG-582	КР-108у, РБ-22У	REF-23	ПР-50, ПР-51	КР-108У
Октано-тонн на 100 т сырья	78,1	82,4	82,2	80,09	78,59	79,91	82
Активность, отн. ед.	0,5	0,81	0,72	0,53	0,83	0,73	0,75
Концентрация ароматики в стабильном катализате, % мас.	56,1	69,5	67,22	61,14	63,54	65,8	62,5
Выход стабильного катализата, % мас.	82,2	85,1	86,2	84,3	82,7	84,1	86,3
Концентрация H_2 в ВСГ, % об.	71	82	80	82,2	82,0	84,8	82,9
Число крекинга	6,7	2,5	2,2	1,2	3	5,1	2,6
Ароматизация парафинов, %	17,1	25,8	27,80	21,55	24,03	26,61	24,8

Примечание: *давление, объемная скорость и мольное отношение водород/углеводороды условно приняты одинаковыми, расчеты выполнены на конец межрегенерационного цикла.*

При этом методика компьютерного анализа позволяет сравнивать различные катализаторы при одинаковых составах исходного сырья (установка Л-35-11/300 Новокуйбышевского НПЗ) на конец межрегенерационного цикла, соответствующие условиям работы катализаторов R-56, RG и КР. Результаты расчетов, представленные в табл. 3, показывают, что сбалансированные по Pt и Re катализаторы более эффективны в процессе риформинга сырья Новокуйбышевского НПЗ. В частности, производительность в октанотоннах на 100 т сырья наибольшая для французских катализаторов марки RG. Незначительно уступают по этому показателю катализаторы марки КР, которые в настоящее время значительно усовершенствованы (КР-108у, КР-200, КР-201, разработка АООТ "ВНИИНЕФТЕХИМ"). Кроме того, отложение кокса на отечественных катализаторах принципиально ниже, чем на высокоактивных типа RG, что положительно сказывается на общем сроке службы Pt-контакта.

Выводы

- Для выработки ароматических углеводородов предпочтительно использовать сбалансированные по Pt и Re катализаторы (ПР-51, КР-108У, КР-201).
- Работа на сверхстехиометрических высокорениевых катализаторах протекает в области нестабильной селективности и, как следствие, наблюдается низкое содержание H_2 в ВСГ и высокое значение числа крекинга. Это в большей

степени проявляется на установках с невысокой кратностью циркуляции ВСГ (Л-35-11/300 и Л-35-6/300). Для повышения концентрации водорода при работе на таких катализаторах необходимо сбалансировать кислотные и металлические функции с использованием компьютерной системы "Активность", которая позволяет по данным еженедельных хроматографических анализов сырья и катализата оценить текущий потенциал катализатора.

– Сбалансированные по рению и платине каталитические системы типа RG-482, 582 и КР-108У обеспечивают устойчивую селективность при достаточной активности, что определяет высокую производительность установок риформинга. Стабильность разнотипных загрузок с различным соотношением активных металлов существенно ниже из-за различия в оптимальных режимах их эксплуатации (температура, водно-хлорный баланс).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии в инженерном образовании. — Новосибирск: Наука, 1996. — 200 с.
2. Ярмухаметов Р.Р., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Мельник Д.И. Использование нестационарной кинетической модели для оценки условий риформирования бензиновой фракции на полиметаллическом катализаторе КР-108У // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 2. — С. 113—117.
3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1988. — 304 с.
4. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. — Л.: Химия, 1985. — 212 с.

УДК 541.64:547.759.32